WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Būro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: C10M 173/02 // (C10M 173/02 C10M 129:28, 133:06) C10N 40:00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/18120

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

16. September 1993 (16.09.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP93/00412

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1993 (22.02.93)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 42 06 505.4

2. März 1992 (02.03.92)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STROTHOFF, Werner [DE/DE]; Eggbergstraße 8, D-7888 Rheinfelden 4 (DE). WINKEMANN, Birgit [DE/DE]; Ginsterpfad 1a, D-4150 Krefeld (DE).

(54) Title: LUBRICANTS FOR CHAIN BELT CONVEYORS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: KETTENTRANSPORTBAND-SCHMIERMITTEL UND IHRE VERWENDUNG

$$R^{1}-N-(CH_{2})_{n}-COOM$$
 (I)

(57) Abstract

Clear water-soluble lubricants for chain belt conveyors contain a combination of: (a) at least one or several compounds having the general formula (1), in which R1 stands for a saturated, mono- or polyunsaturated, linear or branched-chain alkyl residue with 6 to 22 C atoms, that may if required be substituted by -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, halogen or a carboxyl residue; R2 stands for a carboxyl residue with 2 to 7 C atoms; M stands for hydrogen, an alkali metal, ammonium, an alkyl residue with 1 to 4 C atoms or a benzyl residue; and n stands for an integer in the range from 1 to 6; (b) at least one organic carboxylic acid selected among monobasic or multibasic, saturated, monounsaturated or polyunsaturated carboxylic acids having 2 to 22 C atoms; (c) water and additives and/or adjuvants, if required.

(57) Zusammenfassung

Offenbart werden klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel, enthaltend in Kombination a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei R1 für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH2, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann, R2 für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen, M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht, b) wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen, c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

-12/1/2005, EAST Version: 2.0.1.4-

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich			MR	Mauritanien
AU	Australies	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neusceland
BC	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	ΙE	frland	RO	Rumānien
CA	Kanada	IT	Italiun	RU	Russische Föderation
OF	Zentrale Afrikanische Republik	JР	Japan	SD	Sudan
œ	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korca	SE	Schweden
CH	Schweir	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
Ci.	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SN	Senegal
CM	Kamerun	น	Liechtenstein	SU	Soviet Union
	Tschechoslowakei	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs		LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Tschechischen Republik	MC	_	UA	Ukraine
DE	Deutschland	_	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	VN	Victnam
ES	Spanien	MI.	Mali	*14	4 (Cinqui
E	Finaland	MN	Mongolci		

-12/1/2005, EAST Version: 2.0.1.4

WO 93/18120 PCT/EP93/00412

Kettentransportband-Schmiermittel und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel enthaltend amphotere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und organische Carbonsäuren sowie gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Schmiermittelkombinationen als Kettentransportband-Schmiermittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Schmiermittel hier Verwendung zum Schmieren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Kettentransportband-Anlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

In Flaschenkellern und Faßkellern von Getränkebetrieben sowie bei der Abfüllung von Lebensmitteln werden für den Transport der entsprechenden Gefäße üblicherweise Plattentransportbänder bzw. Kettentransportbänder benutzt, die mit geeigneten wäßrigen Schmiermittelzubereitungen über Tauchschmieranlagen oder über automatische Bandschmiersysteme geschmiert und sauber gehalten werden.

Während Tauchschmieranlagen kaum Probleme hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Wahl des Schmiermittels bereiten, sind es Ausfällungen schwerlöslicher Salze und mikrobiologische Ablagerungen, die in den Düsen und Filtern der zentralen Schmieranlagen den kontinuierlichen Betrieb des Abfüllens von Lebensmitteln, insbesondere Getränken, beträchtlich stören können, so daß die Anlagen nach einer gewissen Betriebsdauer stets abgeschaltet und gereinigt werden müssen.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettengleitmittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkalioder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

Die DE-A-23 13 330 beschreibt Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C_{16} - C_{18} -Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von primären Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-A-36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10 % enthalten, schmiert und die Flaschentransportbänder mit kationischen Reinigungsmitteln, nämlich quaternären Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammonium-, Dialkyldimethylammonium- und Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden oder organischen Säuren reinigt.

Die Hauptnachteile dieser Fettamine sind: Die Reaktion mit Anionen des Wassers, insbesondere mit Sulfaten, Bicarbonaten, Phosphaten und Carbonaten aus alkalischen Wässern sowie anderen Wasserinhaltsstoffen; eine starke Reaktion mit in Wasser gelöster Kohlensäure zu schwerlöslichen Ammoniumcarbonaten, beispielsweise bei kohlensäurehaltigen Getränken; es müssen zwangsläufig Lösungsvermittler eingesetzt werden; die Reinigung des Sprüh- und

Verteilsystems ist in regelmäßigen Abständen notwendig; ansonsten verstopft das gesamte System und wird somit unbrauchbar.

Bei Schmiermitteln auf Basis von primären Fettaminen ist kein kontinuierlicher 24-Stunden-Betrieb möglich. Bei der Verwendung derartiger primärer Fettamine als Schmiermittel können die Anlagen nur mit einer geringen Flexibilität gefahren werden bzw. in vielen Fällen läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da in bestehenden Anlagen oftmals Vormischbehälter vorhanden sind. Der Einsatz von primären Fettaminen und die hierfür erforderlichen zwei Verfahrensschritte - einerseits Schmieren, andererseits Reinigen - erfordern hohe apparative Investitionskosten. Schließlich ergibt sich durch Einsatz den der primären Amine und der niederen Alkancarbonsäuren, wie beispielsweise Essigsäure, die für den Reinigungsschritt erforderlich sind, auch eine erhebliche Geruchsbelästigung.

Die Hauptnachteile der oben genannten Verfahren sind somit einerseits die starke Wasserabhängigkeit der Schmiermittel auf Seifenbasis und die regelmäßig notwendige Systemreinigung beim Einsatz von Schmiermitteln auf Basis von primären Aminen. Die Ausfällungen, die in beiden Verfahren des Standes der Technik auftreten, müssen dabei entfernt werden. Zur Entfernung benutzt man eine einfache Säure-Base-Reaktion. Im Falle der Seifenprodukte auf Fettsäurebasis werden hierzu alkalische, komplexmittelhaltige Reiniger eingesetzt und als technische Äquivalente dazu werden bei Produkten auf Basis primärer Fettamine organische oder anorganische Säuren als Reiniger eingesetzt.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. So beschreibt die EP-A-O 044 458 Schmiermittelzubereitungen.

die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise im neutralen bis alkalischen Bereich.

Die DE-A-38 31 448 betrifft schließlich wäßrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen. Die im wesentlichen neutralen wäßrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden oben beschriebenen Produkte noch folgende drei Nachteile:

- Sie sind mikrobiologisch ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen schaffen.
- 2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.
- 3. Schließlich weisen sie ein schwer zu kontrollierendes Schaumverhalten auf.

In der DE-A-39 05 548 werden Schmiermittel beschrieben, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthalten. Bei diesen Transportband-Hygieneprodukten zeigten sich jedoch in der praktischen Anwendung gewisse Probleme wegen der in einigen Fällen beobachteten Hautirritationen, die diesen Produkten zugeschrieben wurden, und wegen der Bildung toxischer Folgeprodukte bei unsachgemäßer Handhabung (Alkalisierung). Diese hydrophoben Verbindungen sind aufgrund der geringen Netz-

wirkung nur in optimalem Betriebszustand einer Bandschmieranlage einsetzbar. Durch organische Verschmutzungen oder Säuren, beispielsweise durch Phosphateintrag, tritt eine Neutralisation der Verbindungen auf.

Aus der US-A-3,574,100 sind Schmiermittelzusammensetzungen bekannt, die amphotere Verbindungen enthalten, die gemäß dieser Druckschrift als N-Fettalkyl-B-aminopropionate und N-Fettalkyl-B-iminodipropionate bezeichnet werden.

Bei Verwendung dieser Verbindungen in Schmiermitteln wurden jedoch relativ hohe Reibwerte festgestellt. Darüberhinaus ist die Klarwasserlöslichkeit für den Einsatz in zentralen Schmiersystemen in der Lebensmittelindustrie, insbesondere fest installierten automatischen Systemen, nicht ausreichend.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Schmiermittelzubereitungen, insbesondere klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Derartige Schmiermittel sollen sowohl einen guten Reibwert, also eine ausgezeichnete Schmierwirkung, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung und möglichst eine gute mikrobizide Wirkung aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel enthaltend in Kombination

a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel
 (I)

wobei

- R¹ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann,
- R² für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen,
- M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und
- n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,
- wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen,
- c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Durch die Kombination von amphoterem Tensid und organischer Carbonsäure wurde ein Kettentransportband-Schmiermittel mit hervorragenden Eigenschaften erhalten. Die Schmierwirkung mit Reibbeiwerten von μ kleiner oder gleich 0,12 wurde gegenüber den amphoteren Verbindungen allein deutlich verbessert.

Die Einstellung eines Haut-pH-Wertes der Anwendungslösung ist möglich. Die erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel sind unabhängig von der Wasserqualität. Bei üblichen Einsatzkonzentrationen sind die Schmiermittelkombinationen nur gering schäumend. Besonders gute Eigenschaften wurden bei der Beurteilung der Notlaufeigenschaften beobachtet. Die Inhaltsstoffe sind gut biologisch abbaubar und weisen eine gute Reinigungswirkung auf.

Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen einen sehr guten Reibbeiwert, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich zu den genannten positiven

Eigenschaften werden folgende Randbedingungen erfüllt: Mäßiges Schaumverhalten verbessert die Schmierwirkung an Problemzonen, wie Drehtellern, Wechslern usw.; hohe Substantivität und damit hohe Schmierleistung auch bei ungünstigen Betriebsbedingungen (z.B. Unterbandschmierung); geringe Toxizität; allgemein einsetzbar auch bei apparativen Unzulänglichkeiten; guter Reinigungseffekt; hohe Kapillaraktivität und Filmbildung an Oberflächen; auch in Gegenwart von organischen Belastungen und Säuren oder Alkalien wirksam und auch als Konzentrat nicht korrosiv; unempfindlich gegenüber einem Getränkeeintrag.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen sind beim Einsatz in der Getränkeindustrie im Gegensatz zu den bislang eingesetzten Kettenschmiermitteln sowohl unabhängig von der Wasserqualität als auch schaumarm, lagerstabil bei tiefen Temperaturen, nicht korrosiv und besonders umwelt- und hautverträglich.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können als Rest R¹ einen der nachfolgend genannten Alkylreste enthalten: Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl oder Docosyl. In gleicher Weise kommen hierfür auch die entsprechenden einfach oder mehrfach ungesättigten Reste oder die entsprechenden verzweigten Isomere in Frage. Ferner können die vorstehend genannten Reste auch durch Hydroxy-, Amino-, Imino-, Carbonyl-, Halogen-, vorzugsweise Chloratome, oder Carboxylgruppen substituiert sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Rest R¹ einen geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen, aufweisen.

ď

Ferner ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß der Rest R^2 in der allgemeinen Formel für den Rest $-(CH_2)_n$ -COOM steht, wobei n und M die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß das Stickstoffatom des Fettaminrestes zweifach durch identische Gruppen alkyliert ist.

Der Index "n" in der allgemeinen Formel (I) bedeutet eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6. Mithin handelt es sich bei der besagten Gruppe um Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Butylen-, Pentylen- oder Hexylenreste, wobei die Werte n=2 und n=3 bevorzugt sind. Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Ethylenrest (n=2) zu. Erfindungsgemäß ist es ferner bevorzugt, daß M Wasserstoff oder ein Alkalimetallatom bedeutet, wobei als Alkalimetalle Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium, vorzugsweise in Frage kommen.

Selbstverständlich können im Sinne der Erfindung auch Gemische von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Verwendung finden. Beispielhaft für die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formel (I) seien hier genannt: Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat, Natrium-N-Cocosalkyl-iminodipropionat oder Natrium-N-Oleyl-iminodipropionat. Die Herstellung derartiger Verbindungen kann analog den Angaben in der US-A-3 574 100 erfolgen. Zudem sind solche Verbindungen auch im Handel erhältlich, vergleiche beispielsweise DERIPHATR 160C der Henkel KGaA.

Die Auswahl der organischen Carbonsäure (n) ist weniger kritisch, solange die Klarwasserlöslichkeit unter den gegebenen Umständen sichergestellt ist. Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die organische Carbonsäure ausgewählt ist aus Essigsäure, Citronensäure und Glycolsäure, wobei der Essigsäure besondere Bedeutung zukommt.

. 9

Bevorzugte Kettentransportband-Schmiermittel enthalten 0,01 bis 95 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 5 bis 50 Gew.% der organischen Carbonsäuren. Somit ist es möglich, daß die Kettentransportband-Schmiermittel in dieser Form wasserfrei erhalten werden können. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Kettentransportband-Schmiermittel 5 bis 25 Gew. % der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 10 bis 15 Gew. % der organischen Carbonsäuren. Als zusätzliche Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel kommen neben Wasser gegebenenfalls ferner weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe in Frage.

Als Zusatzstoffe für die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen kommen in erster Linie sekundäre und/ oder tertiäre Amine und/oder Salze derartiger Amine in Betracht, wie sie in der vorstehend genannten DE-A-39 05 548 beschrieben sind.

Falls erwünscht können die erfindungsgemäßen Schmiermittel ferner auch N-Fettalkyl-B-aminopropionate enthalten, wie sie in der vorstehend zitierten US-A-3 574 100 beschrieben sind. In diesem Zusammenhang sei ferner auch die EP-A-0 372 628 angeführt, in welcher gleichfalls entsprechende N-Alkyl-aminocarbonsäuren in breiterer Form offenbart werden. Auch derartige Verbindungen kommen gegebenenfalls als Zusatzstoffe für die erfindungsgemäßen Schmiermittel in Frage.

Die Menge an derartigen Zusatzstoffen, die gegebenenfalls den erfindungsgemäßen Schmiermitteln beigefügt werden können, liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen als Hilfsstoffe Lösungsvermittler zum Erhalt einer homogenen, klarwasserlöslichen Anwendungslösung enthalten. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykolether. Die Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Betain, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

Als weitere Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen ferner anionische oder nichtionische Tenside in Betracht, beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole, alkoxylierte Fettalkohole, aber auch in hydrophilen Lösungsmitteln lösliche Alkylbenzolsulfonate. Diese Tenside können die Benetzung der Ketten und Plattentransportbänder verbessern, sofern dies im Einzelfall erforderlich sein sollte. Im allgemeinen sind Tensid-Zusätze im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hierfür ausreichend. Bevorzugt werden hierbei nichtionische Tenside, vorzugsweise Fettalkohol-Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukte, insbesondere C12/14-Fettalkohol-5EO/4PO-Addukte.

Als weitere Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen ferner biozide Wirkstoffe in Betracht. Erfindungsgemäß werden als solche insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV) eingesetzt, die mindestens einen langkettigen Alkylrest mit insbesondere 8 bis 16 C-Atomen und/oder mindestens einen – gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierten – Benzylrest aufweisen. Beispielhaft sei hier Cocosalkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid genannt (DODIGENR 226, Handelsprodukt der Bayer AG). In diesem Zusammenhang

sind ferner als bevorzugt zu verwendende biozide Wirkstoffe Verbindungen vom Typ der Alkyl-aminoethylen-glycine zu nennen, die einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 16 C-Atomen, und vorzugsweise zwei Aminoethylen-gruppierungen aufweisen. Derartige Verbindungstypen werden auch TEGO-Ampholyte genannt und sind zum Beispiel Handelsprodukte der Firma Goldschmidt AG. Beispielhaft sei hier [N-Dodecyl-bis(aminoethylen)]-N'-glycin genannt. (TEGOR51B, Goldschmidt AG). Derartige biozide Wirkstoffe werden den erfindungsgemäßen Schmiermitteln im allgemeinen in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, zugesetzt.

Sofern erforderlich können den erfindungsgemäßen Schmiermitteln als weitere Hilfsstoffe auch Entschäumer zugesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole sowie insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkohol-Polyethylenglykolether in Frage.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 auf. Sofern der pH-Wert des Kettentransportband-Schmiermittels nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann er durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, wie vorstehend definiert, beispielsweise mit Essigsäure auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Hinblick auf eine optimale Dosiermöglichkeit ist es ferner von Vorteil, daß die Schmiermittelkombinationen eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere von weniger als 150 mPa.s und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 mPa.s - jeweils bei 20 °C - aufweisen. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erfor-

derlich bzw. erfolgt gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des bevorzugten Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsvermittlers.

Sofern die erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht ausschließlich aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und organischen Carbonsäuren bestehen, lassen sie sich durch einfaches Vermischen dieser Komponenten mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz der genannten Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Kettentransportband-Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art als Schmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Kettentransportband-Anlagen. Für diesen Anwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel im allgemeinen noch mit Wasser verdünnt. Derartige wäßrige Anwendungslösungen enthalten in der Regel 0,01 bis 1 Gew.-% von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 0,04 Gew.-% derartiger Verbindungen. Die einzusetzenden Mengen an organischer Carbonsäure ergibt sich durch einfaches Umrechnen der Mengenangaben der Konzentrate aus der Menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion und können daher für PET und PC-Gebinde problemlos eingesetzt werden. (PET = Polyethylenterephthalat, PC= Polycarbonat), sofern keine Tenside als Hilfsstoffe Verwendung finden, die bei derartigen Materialien zu Spannungsrissen führen.

<u>Beispiele</u>

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 zeigen Formulierungen von Schmiermittelkonzentraten sowie verschiedene anwendungstechnische Daten, die mit den entsprechenden verdünnten wäßrigen Anwendungslösungen ermittelt wurden, wobei diese Anwendungslösungen die jeweiligen Konzentrate in einer Menge von 0,4 Gew.-% enthielten. Nähere Erläuterungen zu den jeweils bestimmten anwendungstechnischen Daten – Reibwiderstand, Schaumverhalten, Klarwasserlöslichkeit und Notlaufzeit – finden sich nachstehend. Zum Vergleich dienen die Vergleichsbeispiele 1 bis 5.

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Formulierungs-Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprozente.

Die Versuche zur Messung des Reibungswiderstandes, im folgenden kurz "Reibbeiwert" genannt, sind auf einem Technikums-Flaschentransportband unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

Messung des Reibwiderstandes von 20 mit Wasser gefüllten 0,5 l Euro-Bierflaschen als Zugspannung mit einem Dynamometer.

Flaschentransportgeschwindigkeit: ca. 1 m/s

Besprühen des Flaschentransportbandes mit 0,4 Gew.-%iger Bandschmiermittellösung, wie in den Beispielen genannt.

Sprühleistung der Düsen: 4 1/h, 1 Düse pro Band.

Der im folgenden angegebene Reibbeiwert " μ " ergibt sich als der Quotient der gemessenen Zugspannung für eine Flasche zum Gewicht der Flasche in Gramm.

Weiterhin wurden die Produkte mit Hartwasser (16 °d) nach den Bestimmungen der DIN 53 902 getestet.

Das Schaumverhalten wird nach folgenden Klassen beurteilt:

- 0 = schaumfrei
- 1 = vereinzelte Schaumblasen
- 2 = geringes Schäumen, nicht störend
- 3 = Schäumen, störend
- 4 = starkes Schäumen, nicht akzeptabel, Schaum unter dem Band

Der Reibbeiwert sollte zur ausreichenden Schmierung unter 0,15 liegen. Bei Überschreiten von 0,15 läßt die Schmierwirkung und somit der einwandfreie Transport deutlich nach.

Die Klarwasserlöslichkeit der Anwendungslösungen sollte auch über einen längeren Versuchszeitraum gewährleistet sein, um Ablagerungen in Kugelventilfiltern, Düsen, Sprüh- und Verteilsystem, Band und Transportgut zu vermeiden. Hierzu wurde eine 0,4 Gew.-%ige Lösung in 16 °d Wasser für 72 h gelagert und anschließend visuell beurteilt.

Die Schaumentwicklung sollte gering sein, da übermäßiger Schaum nicht nur den Arbeitsablauf (automatischer bottle inspector) und die Arbeitssicherheit (Rutschgefahr) stört, sondern darüber hinaus auch das Etikett aufweichen und in das noch nicht verschlossene Gefäß dringen kann. Zusätzlich wird durch übermäßige Schaumneigung der Reibbeiwert verschlechtert. Eine geringe Schaumentwicklung ist hingegen von Vorteil, da sie eine bessere Verteilung des Schmiermittels auf den Transportbändern bedingt.

Unter Versuchsbedingungen, die auch zur Ermittlung des Reibbeiwertes und des Schaumverhaltens verwendet wurden, wurde nach einer Laufzeit von 30 min die Dosierung der Kettentransportband-Schmiermittel abgestellt. Von diesem Zeitpunkt an werden die Flaschen nur durch anhaftendes Kettentransportband-Schmiermittels geschmiert. Es wurde die Zeit gemessen, in der die Schmierung ohne wesentliche Verschlechterung des Reibbeiwertes aufrechterhalten wurde. Das Ende des Versuchs (Notlaufzeit) wurde dadurch bestimmt, wenn der Reibbeiwert um 20 % gegenüber dem Ursprungswert abgenommen hatte.

Beispiel 1

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

71 % Wasser

Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 20 min

Beispiel 2

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

 $3 % C_{12-14}$ Fettalkohol mit 5EO/4PO

Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 25 min

Beispiel 3

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

13 % Citronensäure

72 % Wasser

WO 93/18120 PCT/EP93/00412

16

Reibbeiwert: $\mu = 0.11$, Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 15 min

Beispiel 4

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

10 % Glycolsäure

75 % Wasser

Reibbeiwert: $\mu = 0.11$, Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: nicht untersucht

Beispiel 5

86 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 20 min.

Beispiel 6

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % Cocosalkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 25 min

Beispiel 7

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % [N-Dodecyl-bis(aminoethylen)]-N'-glycin

Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 20 min.

Beispiel 8

15 % Natrium-N-Cocos-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % Cocos-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

Reibbeiwert: $\mu = 0.12$, Schaumverhalten = 0

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 20 min

Beispiel 9

15 % Natrium-N-Cocos-iminodipropionat

1 % Natrium-N-Oleyl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % Cocos-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

Reibbeiwert: $\mu = 0.11$, Schaumverhalten = 0

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 20 min

WO 93/18120 PCT/EP93/00412

18

Vergleichsbeispiel 1: (seifenhaltiges Kettengleitmittel) 59 % Wasser 10 % Butyldiglycol 15 % Fettsäure (Öl/Linol) 9 % Ethylendiamintetraacetat-Na4 4 % Monoethanolamin 3 % Kaliumhydroxid Reibbeiwert: µ= 0,12, Schaumverhalten: 3-4 Klarwasserlöslichkeit: bei 1%igem Einsatz bis 12,5 °d klar wasserlöslich Notlaufzeit: 5 min Vergleichsbeispiel 2: (alkylaminbasiertes Kettengleitmittel) 4 % N.N-Dimethyl-N-laurylammoniumacetat 8 % Laurylpropylendiammoniumacetat 88 % Wasser Reibbeiwert: $\mu = 0.10$, Schaumverhalten = 1 Klarlöslichkeit: opak Notlaufzeit: ca. 7 min Vergleichsbeispiel 3 (US-Patent 3,574,100) 15 % N-Cocosalkyl-aminopropionsäure 85 % Wasser

```
Reibbeiwert: \mu = 0,14, Schaumverhalten = 2
Klarlöslichkeit: opak
Notlaufzeit: 10 min
```

Vergleichsbeispiel 4

(US-Patent 3 574 100)

15 % N-Cocosalkyl-aminopropionsäure

3 % Lauryletherphosphorsäureester

82 % Wasser

Reibbeiwert: μ = 0,13, Schaumverhalten = 4

Klarwasserlöslichkeit: opak

Notlaufzeit: 7 min

Vergleichsbeispiel 5:

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

85 % Wasser

Reibbeiwert: 0,12, Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: opak

Notlaufzeit: 15 min

<u>Patentansprüche</u>

- Klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel enthaltend in Kombination
- a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$^{\text{R}^1-\text{N-}(\text{CH}_2)_n\text{-COOM}}_{\substack{\text{I}\\\text{R}^2}}$$

wobei

- R¹ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann,
- R² für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen,
- M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und
- n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,
- wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen,
- c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

'n

- 2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R² in der allgemeinen Formel (I) für den Rest -(CH₂)_n-COOM steht, wobei n und M die oben genannten Bedeutungen aufweisen.
- 3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n für 2 oder 3, insbesondere 2, steht.
- 4. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ in der allgemeinen Formel (I) einen geradkettigen. gesättigten oder ungesättigten für Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen, steht.
- 5. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ausgewählt ist aus Essigsäure, Citronensäure und Glycolsäure, vorzugsweise Essigsäure.
- 6. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0.01 bis 95 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 5 bis 50 Gew.% der organischen Carbonsäure.
- 7. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 5 bis 25 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 10 bis 15 Gew.% der organischen Carbonsäure.
- Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Lösungsvermittler, nichtionische oder anionische Tenside, Biozide und/oder Entschäumer enthalten.

 Schmiermittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Biozide quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder Alkylaminoethylen-glycine enthalten.

PCT/EP93/00412

- 10. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweisen.
- 11. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 mPa.s, jeweils bei 20 °C, aufweisen.
- 12. Verwendung der Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Kettentransportband-Anlagen, vorzugsweise in Form verdünnter wäßriger Anwendungslösungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 93/00412

	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl.	.5 Cl0M173/02; //(Cl0M1	73/02,129:28,133:06)C10N40	0:00
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
	DS SEARCHED		
	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)	
Int.Cl	. ⁵ ClOM		
Documentation	on searched other than minimum documentation to the ex	ktent that such documents are included in th	e fields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name o	f data base and, where practicable, search t	erms used)
c. Docui	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 574 100 (A.CLAYTON) 6 April 1971 cited in the application see column 2, line 2 - line 30		1-4,8, 11,12
A	EP,A,0 372 628 (AKZO N.V.) 13 June 1990 cited in the application see page 5, line 3 - line 9; claims 1,7-13	•	1,5–12
A	DE,A,3 905 548 (HENKEL KGAA) 6 September 1990 cited in the application see claims 1,7-13		1,5–12
	·	-/	
	ļ.	., –	
	·		
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	1
"A" docume to be of "E" earlier d docume cited to special "O" docume means "P" docume	categories of cited documents: ant defining the general state of the art which is not considered particular relevance locument but published on or after the international filing date and which may throw doubts on priority claim(s) or which is nestablish the publication date of another citation or other reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ant published prior to the international filing date but later than rity date claimed	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be consisted when the document is taken alous document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other such being obvious to a person skilled in	cation but cited to understand e invention e claimed invention cannot be dered to involve an inventive ne e claimed invention cannot be step when the document is a documents, such combination the art
•	actual completion of the international search 7 1993 (28.05.93)	Date of mailing of the international second 16 June 1993 (16.06.9	
	pailing address of the ISA/	Authorized officer	

12/1/2005, EAST Version: 2.0.1.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00412

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
		· Mercant to claim 140
A	Section Ch, Week 3880, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 80-667870	1
	& JP,A,55 102 699 (NIPPON TEEPOL KK) 7 August 1980 see abstract	•

[
	•	
	·	
	•	
	•	
Ì		-
•		
		1
		.

ō

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300412 SA 70473

This armex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

28/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3574100	06-04-71	None		
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B- AU-A- CA-A- EP-A- JP-A- US-A-	623952 4589689 2004544 0538916 2194096 5062978	28-05-92 07-06-90 05-06-90 28-04-93 31-07-90 05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B- AU-A- WO-A- EP-A- JP-T-	624920 5091990 9010053 0384282 4503685	25-06-92 26-09-90 07-09-90 29-08-90 02-07-92

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

12/1/2005, EAST Version: 2.0.1.4

. ...

5

Internationales Aktenzeichen

L KLASSIFIKATION DES ANT	TELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren I	(lassifikationssymbolen sind alle anzugeben)	
	klassifikation (IPC) oder nach der nationalen K		
Int.Kl. 5 C10M173/		129:28,133:06)C10N40:00	
II. RECHERCHIERTE SACHG	EBIETE		
	Recherchierter Min	ndestpriifstoff ⁷	
Klassifikationssytem	KI:	assifikationssymbole	
•	 		
Int.Kl. 5	C10M		
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff geb unter die recherchlerten	nörende Veröffentlichungen, soweit diese Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSCHLAGIGE VEROFF	ENTLICHUNGEN 9		
Art.º Kennzeichnung d	er Veröffentlichung $^{f 11}$, soweit erforderlich unte	r Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
6. Apr	574 100 (A.CLAYTON) il 1971 Anmeldung erwähnt		1-4,8, 11,12
siehe	Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 	30	1,5-12
13. Ju in der siehe	372 628 (AKZO N.V.) ni 1990 Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 3 - Zeile che 1,7-13	9;	1,5-12
6. Sep in der	905 548 (HENKEL KGAA) tember 1990 Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7-13		1,5-12
-		-/ 	
"A" Veröffentlichung, die definiert, aber nicht als "E" älteres Dokument, das titonalen Anmeldedarum "L" Veröffentlichung, die ge zweifelhaft erscheinen z fentlichungsdarum einen nannten Veröffentlichun anderen besonderen Gri "O" Veröffentlichung, die s eine Benutzung, eine A bezieht "P" Veröffentlichung, die w	besonders bedeutsam anzusehen ist edoch erst am oder nach dem interna- veröffentlicht worden ist eignet ist, einen Prioritätsansaruch u lassen, oder durch die das Veröf- anderea im Recherchenbericht go- ig behegt werden soll oder die aus einem und angegeben ist (wie ausgefuhrt) ch auf eine mündliche Offenbarung, usstellung oder andere Mathahmen ur dem internationalen Anmeideda- unspruchten Prioritätsdatum veröffent-	"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem is meldedatum oder dem Prioritätsdatum ve ist und mit der Anmeldung nicht kollidiet Verstindnis des der Erfindung zugrundel oder der ihr zugrundeliependen Theorie a "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutn te Erfindung kann nicht als neu oder zuf keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutn te Erfindung kann nicht als auf erfinderiruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlic gorie in Verbindung gebracht wird und dieinen Fachmann nabeliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Absendedatum des internationalen Rochen	röffentlicht worden rt, sondern nur zum legenden Prinzips ngegeben ist ng; die beanspruch- erfinderischer Tätig- ng; die beanspruch- scher Tätigkeit be- ffentlichung mit chungen dieser Kate- ese Verbindung für Patentfamilie ist
1		4 0 00 00	
28	.MAI 1993	1 6, 06, 03	
Internationale Recherchenbehör	AISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bedien: ROTSAERT L.D.C.	steten

	EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) rt ° Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile Betr. Anspruch Nr.					
Art °	Kennzeichnung der Verüffentlichung, soweit erforterlich auser Ausgabe des Gaugestaltes Zuste					
	Section Ch, Week 3880, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 80-667870 & JP,A,55 102 699 (NIPPON TEEPOL KK) 7. August 1980 siehe Zusammenfassung	1				
-						

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300412 70473 SA

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/05/93

Im Recherchenbericht ungeführtes Patentifoloument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung
US-A-3574100	06-04-71	Keine		
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B- AU-A- CA-A- EP-A- JP-A- US-A-	623952 4589689 2004544 0538916 2194096 5062978	28-05-92 07-06-90 05-06-90 28-04-93 31-07-90 05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B- AU-A- WO-A- EP-A- JP-T-	624920 5091990 9010053 0384282 4503685	25-06-92 26-09-90 07-09-90 29-08-90 02-07-92

Ť